

EXPANDABLE POLYORGANOSILOXANE COMPOSITION AND FOAM

Publication number: JP11130963

Publication date: 1999-05-18

Inventor: SHIMAKAWA MASANARI

Applicant: TOSHIBA SILICONE

Classification:

- international: *C08J9/02; C08G77/06; C08K5/053; C08L83/05; C08L83/07; C08J9/00; C08G77/00; C08K5/00; C08L83/00; (IPC1-7): C08L83/05; C08G77/06; C08J9/02; C08K5/053; C08L83/07*

- European:

Application number: JP19970296786 19971029

Priority number(s): JP19970296786 19971029

Report a data error here

Abstract of JP11130963

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition suitable for in-mold molding, capable of being uniformly expanded and capable of giving a foam kept flexible even after exposure to high temperatures by mixing an alkenyl-containing polyorganosiloxane having Si-bonded phenyl groups with a polyorganohydrogensiloxane, a platinum catalyst, a polyhydric alcohol and water in a specified ratio. **SOLUTION:** This composition is prepared by compounding 100 pts.wt. polyorganosiloxane (A) having at least two units of formula I (wherein R<1> is an alkenyl; R<2> is a hydrocarbon group; a is 1 or 2; b is 0-2; and a+b=1-3) and at least one Si-bonded phenyl group with a polyorganohydrogensiloxane (B) having at least three units of formula II (wherein R<3> is a hydrocarbon group; c is 0-2; d is 1 or 2; and c+d=1-3) and used in such an amount that 3-1,000 Si-bonded hydrogen atoms are present per alkenyl group of component A, a platinum catalyst and a mono- or poly-hydric 1-12C alcohol in such an amount that 0.01-10 hydroxyl groups are present per Si-bonded H atom of component B and 0.01-10 molecules, per Si-bonded H atom of component B, of water.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-130963

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05
C 0 8 G 77/06		C 0 8 G 77/06
C 0 8 J 9/02	C F H	C 0 8 J 9/02 C F H
C 0 8 K 5/053		C 0 8 K 5/053
C 0 8 L 83/07		C 0 8 L 83/07
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)		
(21) 出願番号	特願平9-296786	(71) 出願人 000221111 東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木 6 丁目 2 番31号
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 10月29日	(72) 発明者 島川 雅成 東京都港区六本木 6 丁目 2 番31号 東芝シリコン株式会社内 (74) 代理人 弁理士 津国 肇 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 発泡性ポリオルガノシロキサン組成物および発泡体

(57) 【要約】

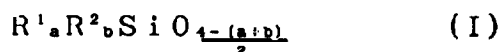
【課題】 型成形に適し、均一な気泡を有し、発泡、硬化の際の自己発熱によって発泡体がレジン化しにくく、かつ、高温に放置しても柔軟さが失われない発泡体を形成する発泡性ポリオルガノシロキサン組成物と、発泡体を提供する。

【解決手段】 ケイ素原子に結合したフェニル基を有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン、ポリオルガノヒドロジェンシロキサン、白金系触媒、アルコールおよび水を含む発泡性ポリオルガノシロキサン組成物；および該組成物を型内で発泡、硬化させて得られる発泡体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一般式：

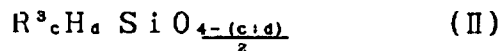
【化1】



(式中、 R^1 はアルケニル基を表し； R^2 はたがいにも同一でも相異なっているもよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； a は1または2の整数を表し、 b は0～2の整数を表し、 $a+b$ は1～3の整数である)で示される単位を分子中に少なくとも2個有し、かつ、ケイ素原子に結合したフェニル基を分子中に少なくとも1個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部；

(B)一般式：

【化2】



(式中、 R^3 はたがいにも同一でも相異なっているもよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； c は0～2の整数を表し、 d は1または2の整数を表し、 $c+d$ は1～3の整数である)で示される単位を分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、(A)成分のアルケニル基1個に対するケイ素原子に結合した水素原子の量が3～1、000個になる量；

(C)白金または白金化合物から選ばれた触媒、触媒量；

(D)脂肪族不飽和結合を有しない炭素原子数1～12の1価または多価アルコール、(B)成分のケイ素原子に結合した水素原子1個に対する水酸基の数が0.01～10個になる量；および

(E)水、(B)成分のケイ素原子に結合した水素原子1個に対する水分子の数が0.01～10個になる量を含むことを特徴とする発泡性ポリオルガノシロキサン組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の発泡性ポリオルガノシロキサン組成物を、型内で発泡、硬化させて得られる発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な発泡性ポリオルガノシロキサン組成物に関し、さらに詳しくは、型内で発泡、硬化させることにより、高い発泡圧を生じることなく、均一な気泡を有する任意の形状の発泡体が容易に得られ、高温に暴露しても柔軟さを保持する、発泡性ポリオルガノシロキサン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】発泡性の液状ポリオルガノシロキサン組成物については、すでに各種のものが知られている。それらの発泡機構は、硬化の際に脱水素反応を伴う硬化機

構のポリオルガノシロキサン組成物を硬化させて、その際に発生する水素ガスを系中に取り込んでスポンジ状の硬化物を得るものであって、組成が単純であり、有機発泡剤を用いる場合のように有毒な分解生成物を生じないなど、多くの利点を有している。そのため、ポリシロキサン固有の耐熱性、耐寒性および耐候性に加えて、取扱いやすいことから、ゴム状弾性を有する発泡体として広く用いられている。

【0003】そのような発泡体は、いろいろな形状に加工されて使用されるが、その加工法としては、シート状またはバルク状に一次加工された発泡体を、切断するなどの二次加工を経て所望の形状を得る方法；ならびに所望の形状が得られるように加工された型に硬化前の材料を流し込み、型内で発泡硬化させる型成形が一般的である。

【0004】シート状またはバルク状に一次加工された発泡体を、切断するなどの二次加工を経て所望の形状を得る方法は、加工が二工程となり複雑であり、また、二次加工の際に材料ロスが発生することが、コスト上昇の要因となる。さらに、二次加工の際に発生する廃棄物の処理方法のような環境保全上の問題などから、型成形による加工が望ましい。

【0005】発泡性の液状ポリオルガノシロキサン組成物として、次のようなものが公知である。

【0006】特開昭51-46352号公報には、シラノール基含有ポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロジェンシロキサンとを白金系触媒で硬化させて、その際に生成する水素ガスによって発泡体を形成する機構の発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。さらに、この発泡機構を改良した提案がなされている。すなわち、特開平4-88034号公報には、上記のシラノール基含有ポリオルガノシロキサンとして、 \textcircled{a} 両末端のケイ素原子にヒドロキシル基が結合した直鎖状ポリオルガノシロキサン、 \textcircled{b} 中間のケイ素原子のみにヒドロキシル基が結合した直鎖状ポリオルガノシロキサンおよび \textcircled{c} シラノール基含有分岐状ポリオルガノシロキサンを用いる発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示され、特開平5-1169号公報には、上記の \textcircled{a} および \textcircled{b} をアルコールと併用するポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。

【0007】特開昭54-135865号公報には、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロジェンシロキサンとを白金系触媒の存在下にヒドロシリル化させる反応機構により、架橋してゴム状弾性体を得る際に、水を共存させて、該ポリオルガノハイドロジェンシロキサンと水との反応で発生した水素ガスによって発泡体を形成させる、発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。この発泡機構を改良し、発泡倍率を向上させたものとして、特開平2-91131号公報には、水の代わりに水とアルコールの混合

物を用いた発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示され、さらに、特開平5-70692号公報には、水の代わりに液状アルコールを用い、フッ素化シリコーン気泡安定剤を配合する発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。

【0008】特開昭57-180641号公報には、シラノール基含有ポリオルガノシロキサン、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンおよびアミノキシ化合物を含む発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。

【0009】これらの発泡性ポリオルガノシロキサン組成物では、組成物自身の泡保持性が不十分であるため、発泡倍率を向上させるために水素ガス発生に対して架橋反応を早くする必要があり、発泡の最終段階で気泡を連通化させることができず、架橋が終了した後も発生した水素ガスは系中にとどまるため、型内で発泡硬化させた場合、高い発泡圧が生じる。また、水素ガス発生に対して架橋反応が早く、発泡途中での組成物の粘度変化が大きいため、生成する気泡の大きさ、形状が揃いになりやすく、均一な気泡を有する発泡体を得られない。さらに、発泡途中での組成物の粘度増加により、型内で発泡硬化させる場合、流れ性の不足により充填不足になりやすく、所定の形状の発泡体を得るためには、過剰量の組成物を型内に流し込む必要があり、十分な発泡倍率が得られないため、柔軟な発泡体を得られない。また、場所により柔軟さが異なるなど、製造装置上、特性上の問題があり、用途が制約されている。

【0010】特開平7-196832号公報および特開平8-337670号公報には、ケイ素原子に結合したフェニル基を分子中に少なくとも1個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロジェンシロキサンとを、白金触媒の存在下にヒドロシリル化させる反応機構により、架橋してゴム状弾性体を得る際にアルコールを共存させて、該ポリオルガノハイドロジェンシロキサンとアルコールの反応で発生した水素ガスを系中に取り込み、発泡体を形成させる発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。

【0011】この発泡性ポリオルガノシロキサン組成物は整泡性に優れ、均一で高発泡倍率の柔軟な発泡体を得られるものの、発熱を伴う反応であるため、発泡、硬化の際の自己発熱により発泡体がレジン化する場合がある。また、この発泡体は、高温に長時間暴露することにより柔軟さが失われてしまう傾向があり、使用される用途が制約されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、型成形に適し、均一な気泡を有し、発泡、硬化の際の自己発熱によって発泡体がレジン化しにくく、かつ、高温に放置しても柔軟さが失われない発泡体を形成しうる発泡性ポリオルガノシロキサン組成物；および該組成物から型

成形によって得られる発泡体を提供することである。

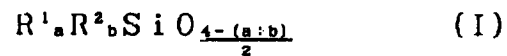
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために検討を重ねた結果、予期しなかったことに、ケイ素原子に結合したフェニル基を含むアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンをベースポリマーとし、ヒドロシリル化反応による硬化の際にアルコールを共存させる発泡機能に、さらに水を共存させることにより、その目的を達成しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明の発泡性ポリオルガノシロキサン組成物は、

(A) 一般式：

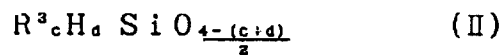
【化3】



(式中、 R^1 はアルケニル基を表し； R^2 はたがいにより同一でも相異なってもよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し；aは1または2の整数を表し、bは0～2の整数を表し、a+bは1～3の整数である)で示される単位を分子中に少なくとも2個有し、かつ、ケイ素原子に結合したフェニル基を分子中に少なくとも1個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部；

(B) 一般式：

【化4】



(式中、 R^3 はたがいにより同一でも相異なってもよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し；cは0～2の整数を表し、dは1または2の整数を表し、c+dは1～3の整数である)で示される単位を分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、(A)成分のアルケニル基1個に対するケイ素原子に結合した水素原子の量が3～1,000個になる量；

(C) 白金または白金化合物から選ばれた触媒、触媒量；

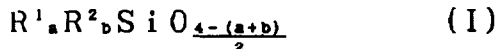
(D) 脂肪族不飽和結合を有しない炭素原子数1～12の1価または多価アルコール、(B)成分のケイ素原子に結合した水素原子1個に対する水酸基の数が0.01～10個になる量；および

(E) 水、(B)成分のケイ素原子に結合した水素原子1個に対する水分子の数が0.01～10個になる量を含むことを特徴とし、本発明の発泡体は、該発泡性ポリオルガノシロキサン組成物を、型内で発泡、硬化させて得られる発泡体である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)成分は、一般式：

【化5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 a および b は前述のとおり)で示される単位を分子中に少なくとも2個有し、かつ、ケイ素原子に結合したフェニル基を分子中に少なくとも1個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンである。該(A)成分は本発明の組成物のベースポリマーであり、ケイ素原子に結合したアルケニル基が、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子とのヒドロシリル化反応により架橋を行うとともに、他の成分との連携により発泡体に強度を付与する成分である。

【0016】この(A)成分は、上記の(I)式で表される単位を分子中に少なくとも2個と、ケイ素原子に結合したフェニル基を分子中に少なくとも1個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンであれば、その分子構造に特に制限はなく、直鎖状、環状、分岐状のシロキサン骨格を有するものが使用されうるが、合成のしやすさ、および組成物に優れたゴム弾性と機械的性質を付与する点から、直鎖状のものか、直鎖状と分岐状のアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンを併用することが好ましい。重合度は特に限定されないが、10~3,000が好ましく、50~2,000がさらに好ましい。重合度が10未満では、硬化によって得られた発泡体の機械的性質が十分でなく、3,000を超えると、未硬化状態における取扱いが困難となる。

【0017】 R^1 としてはビニル、アリル、ブテニルなどが例示され、合成が容易なことからビニル基が好ましい。 R^2 としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどのアルキル基；シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルなどのアラルキル基；フェニルなどのアリール基；ならびにクロロメチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、クロロフェニルなどの置換された1価の炭化水素基が例示され、合成が容易なことから、後述のフェニル基以外はメチル基であることが好ましい。 a 、 b はそれぞれ前述のとおりであり、合成の容易なことから、 a が1であることが好ましい。

【0018】このような(I)式で表される単位は、分子末端、分子中間のいずれに存在してもよいが、硬化して得られる発泡体に良好な機械的性質を付与するには、少なくともその一部は分子末端に、たとえば $R^1 R^2_2 SiO_{1/2}$ 単位のような形式で存在することが好ましい。

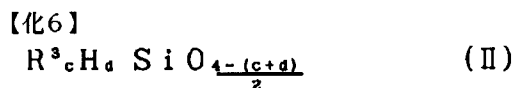
【0019】(A)成分中の(I)式で表される単位以外のシロキサン単位において、ケイ素原子に結合した有機基は、たがいに同一でも相異なっていてよく、 R^2 として例示したものと同様の1価の置換または非置換の炭化水素基が例示され、合成が容易なことから、耐熱性、耐寒性などのポリオルガノシロキサンの特徴を硬化した

発泡体に付与することから、後述のフェニル基を除き、メチル基であることが好ましい。

【0020】ケイ素原子に結合したフェニル基が存在することにより、(A)成分の表面張力が高くなり、発生した水素ガスを系中に保持して、破泡することなく、多量の細かくて均一な気泡を有する低密度の発泡体の形成を可能にする。このようなフェニル基は、(A)成分の1分子中に少なくとも1個存在し、ケイ素原子に結合した全有機基中、好ましくは0.1~30モル%、さらに好ましくは1~15モル%を占める。このようなフェニル基は、(I)式で表される単位、その他の単位のいずれに存在しても、あるいは両方に存在してもよいが、合成の容易なことから、その他の単位として、 $(CH_3)(C_6H_5)SiO$ 単位および/または $(C_6H_5)_2SiO$ 単位を構成して存在することが好ましい。また、

(A)成分とともに、ケイ素原子に結合したフェニル基が分子中に存在しないアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンを、本発明のベースポリマーとして併用する場合は、ベースポリマー相互の溶解性から、該(A)成分中のフェニル基の量は、ケイ素原子に結合した全有機基中の1~10モル%であることが特に好ましい。フェニル基の量が0.1モル%未満では、大きな発泡倍率の細かくて均一な泡の発泡体を得られず、30モル%を超えると、(A)成分として使用するポリシロキサンの合成が困難になるうえ、後述の(B)成分との相溶性が悪くなるため、発生した泡が粗くなり、発泡倍率もかえって低下する。

【0021】本発明に用いられる(B)成分は、一般式：



(式中、 R^3 、 c および d は前述のとおり)で表される単位を1分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンであり、ケイ素原子に結合した水素原子が、(A)成分中のアルケニル基とのヒドロシリル化反応を行う架橋剤として寄与するとともに、(D)成分中の水酸基と反応して水素ガスを発生するという機能を有する。

【0022】この(B)成分は、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子を3個以上有するものであれば、その分子構造に特に制限はなく、直鎖状、環状、分岐状のシロキサン骨格を有するものが使用されうるが、合成のしやすさから、直鎖状のもの、または $R^3_3 HSiO_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位からなるポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましい。

【0023】 R^3 は、たがいに同一でも相異なっていてよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基であり、このような基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル

ル、デシル、ドデシルのようなアルキル基；シクロヘキシルのようなシクロアルキル基；フェニルのようなアリール基；ならびにクロロメチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、クロロフェニルのような置換された1価の炭化水素基が挙げられ、合成のしやすさから、メチル基であることが好ましい。

【0024】(B)成分中の(II)式で表される単位以外のシロキサン単位において、ケイ素原子に結合した有機基は、たがいに同一でも相異なっているとしてもよく、 R^3 と同様なものが例示され、合成のしやすさから、メチル基であることが好ましい。

【0025】(B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して、ケイ素原子に結合した水素原子3～1,000個になる量であり、好ましくは5～100個になる量である。水素原子が3個未満では、発生する水素ガス量が少なく、また架橋が少なくて機械的強度が弱くなり、1,000個を越えると硬化後の物性（特に耐熱性）の変化が大きくなるからである。

【0026】本発明に用いられる(C)成分は、(A)成分中のアルケニル基と(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子との間のヒドロシリル化反応により、本発明の組成物を硬化させるとともに、該水素原子と

(D)成分および(E)成分中の水酸基との間の脱水素縮合反応を起こさせるために用いられる触媒である。これには、塩化白金酸、アルコールと塩化白金酸から得られる錯体、白金オレフィン錯体、白金ケトン錯体、白金ビニルシロキサン錯体のような白金化合物；およびアルミナ、シリカ担体に担持された白金、白金黒などで例示される形状の白金単体が使用できる。この(C)成分は、触媒としての必要量が用いられ、この量は(A)成分に対して、白金原子に換算して、通常0.1～1,000ppmとなる量であり、好ましくは0.5～200ppmになる量である。0.1ppm未満では、触媒濃度が低いので、発泡および硬化が不十分となる。また1,000ppmを越えて配合しても、それ以上の効果はなく、(C)成分が貴金属を含み、一般に高価であるために、経済的に好ましくない。

【0027】本発明に用いられる(D)成分は、脂肪族不飽和結合を有しない炭素原子数1～12のアルコールであり、1価でも多価でもよく、炭素鎖は直鎖状でも分岐状でもよく、水酸基が直接結合していない芳香環を有しているもよい。(D)成分は、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子との間の脱水素縮合反応により、水素ガスを発生させる。このようなアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、n-オクタノール、ベンジルアルコールのような1価アルコール；ならびにエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンのような多価アルコールが例示され、1種を

用いても、2種以上を併用してもよい。水酸基当量が大きくて、少量の添加で有効であり、硬化した発泡体の耐熱性や耐候性への影響が少ないことから、炭素原子数1～4の1価のアルコール、または炭素原子数2～4の2価アルコールが好ましく、(A)成分および(E)成分との相溶性から、n-プロパノールおよびイソプロパノールがさらに好ましい。

【0028】(D)成分の配合量は、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子1個に対して、(D)成分中の水酸基が0.01～10個になる量であり、好ましくは0.1～5個になる量である。水酸基が0.01個未満では発生する水素の量が少なく、低密度の発泡体を得られない。また10個を越えると、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子のうち、(A)成分と(B)成分の間の架橋反応に寄与する分が相対的に減少して、硬化して得られる発泡体の機械的強度が低くなったり、発泡中に破泡現象を生じたりする。

【0029】本発明に用いられる(E)成分は、水であり、イオン交換樹脂によって脱イオンされた水などが用いられる。(E)成分は、(D)成分と同様に、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子との間の脱水素縮合反応により、水素ガスを発生させるとともに、発泡硬化後の加熱など、高温において硬さが増加する原因となる、(C)成分中の残存したケイ素原子に結合した水素原子と結合することにより、発泡硬化後の加熱の際や、高温で使用する際における硬さの増加を抑制する。また、(E)成分の気化により、発泡、硬化の際の自己発熱による熱を奪い、発泡体のレジン化を抑制する効果をあわせ有する。

【0030】(E)成分の配合量は、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子1個に対して、(E)成分中の水分子が0.01～10個になる量であり、好ましくは0.1～5個になる量である。水分子が0.01個未満では、発泡、硬化の際の自己発熱による熱を奪い、発泡体のレジン化を抑制する効果が十分でなく、水分子が10個を越えると、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子のうち、(A)成分と(B)成分の間の架橋反応に寄与する分が相対的に減少して、発泡中に破泡現象を生じ、発泡体を得られない。

【0031】本発明の発泡性ポリオルガノシロキサン組成物に、本発明の目的を損なわないかぎり、必要に応じて、希釈剤として、(A)成分や(B)成分に該当しない、末端トリオルガノシリル基やシラノール基で閉塞されたポリオルガノシロキサンを配合することができる。また、必要に応じて、煙霧質シリカ、沈殿シリカ、石英粉末、けいそう土、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化セリウム、マイカ、クレイ、炭酸カルシウム、金属粉、グラファイトの1種または2種以上の充填剤や顔料を配合することができる。さらに、カーボンブラック、二酸化チタン、炭酸亜鉛、炭酸マンガンのような難

燃化剤；水酸化セリウムのような耐熱性向上剤、アセチレンアルコールのような反応抑制剤などを配合することができる。

【0032】本発明の発泡性ポリオルガノシロキサン組成物の形態については、保存中に硬化や水素ガス発生反応が進行しないかぎり、特に限定されない。混合温度は、(D)成分が揮発しない範囲であれば特に限定されないが、作業性などを考慮して、一般に0～60℃、好ましくは20～30℃において混合を行う。

【0033】本発明の発泡体は、本発明の発泡性ポリオルガノシロキサンを用いて、型内で発泡・硬化させて作製される。発泡・硬化温度は、0℃以上でよく、特に加熱する必要はないが、発泡・硬化反応を促進するために、上記の混合温度との温度差が50℃以内になる範囲で、加熱してもよい。この温度差が50℃を越えると、発泡の不均一を生じることがある。

【0034】

【発明の効果】本発明の発泡性ポリオルガノシロキサン組成物は、成型型内で硬化と発泡を同時に行う際に、高い発泡圧に備えた、射出成形、プレス成形およびこれに準ずる成形法に用いられる型、特に発泡圧によってパーティング面が開くことを防止する開閉機構を有する型のような高価な成型型を用いることなく、プラスチックシート製のような簡易型により、任意の形状で、均一な気泡を有し、製造工程で加熱されたり、高温で使用されても柔軟性を失わないゴム状発泡体を得られる。型の材質については、型の表面に白金触媒を被毒させる物質や、ブリードした油状物が存在しないかぎり、特に制約はない。このような効果は、(A)成分として、ケイ素原子に結合したフェニル基を有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンを用い、かつ水酸基源として(D)成

分と(E)成分を併用することによって得られたもので、まったく予期できなかったものである。

【0035】このようにして得られた本発明の発泡体は、シリコンの耐熱性、耐寒性、耐湿性、触感、安全性などの特徴を生かした、柔軟で高機能の断熱材、吸音材、防振剤、クッション、パッキン、ガスケット、パッド、気密シール材などの用途、とりわけ、使用中に高温にさらされる用途の発泡体などに好適である。

【0036】

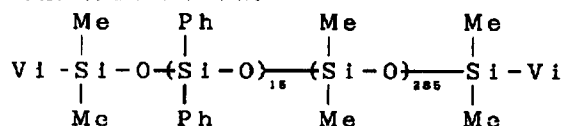
【実施例】以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに説明する。これらの例において、部はすべて重量部を表し、粘度は25℃における粘度を表す。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0037】本発明の実施例および比較例に、(A)成分および(B)成分として、下記の平均構造式および粘度を有する鎖状ポリシロキサン(A-1およびB-1)を用いた。また、比較例用のベースポリマーとして、フェニル基を含有しないアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン(A-2)を用いた。なお、複数の中間シロキサン単位を有する構造式は、いずれもブロック共重量体を表すものではなく、単にシロキサン単位の数を示したものであり、これらのポリシロキサンはランダム共重合体である。また、式中および表1において、次の略号を用いた。

Me：メチル基； Vi：ビニル基； Ph：フェニル基

【0038】A-1：α，ω-ジビニルポリメチルフェニルシロキサン

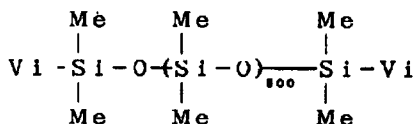
【化7】



粘度：3,000cP；

A-2：α，ω-ジビニルポリジメチルシロキサン

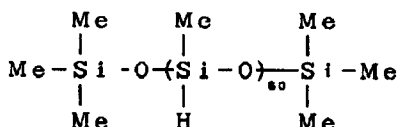
【化8】



粘度：3,000cP；

B-1：ポリメチルハイドロジェンシロキサン

【化9】



粘度：25cSt。

【0039】また、(C)成分として、塩化白金酸とポリメチルビニルシロキサンより得られた、1重量%の白金原子を含有する白金ビニルシロキサン錯体(C-1)を用いた。

【0040】(D)成分としては、メタノール、n-プロパノールまたは2-ブタノールを用いた。

【0041】(E)成分としては、イオン交換樹脂によって脱イオンした水を用いた。

【0042】実施例1～5、比較例1～4

表1に示す配合比により、各成分を混合して、それぞれの組成物を調製した。すなわち、実施例1～5では、ベースポリマーとして(A)成分であるフェニル基を有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンA-1を用い、(B)成分のケイ素原子に結合した水素原子と反応する水酸基源として、メタノール、n-プロパノールま

たは2-ブタノールを、それぞれイオン交換水と併用した。比較例1では、フェニル基を有しないアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンをベースポリマーとして用いたほかは、実施例1と同様にした。比較例2～5では、ベースポリマーとしては実施例1～5と同じA-1を用い、水酸基源として、比較例2ではイオン交換水のみを用い、比較例3ではn-プロパノールのみを用いた。また比較例4では、比較例3と同様に水酸基源としてn-プロパノールのみを用い、(B)成分中のケイ素原子に結合した水素原子に対する該n-プロパノール中の水酸基の量を増加させた。

【0043】各組成物を混合した後、内容5×5×5cm、厚さ0.5mmのポリプロピレンシート製の成形型

に、型内を発泡、硬化後に発泡体が隙間なく充填されるのに必要な量を流し込み、パーティング面を面圧30g/cm²で型締めして、室温において発泡と硬化を進行させた。見掛密度を仕込み量から算出するとともに、成形状態を観察した。さらに、このようにして得られた発泡体を、180℃に加熱し、1時間後および24時間後に柔軟さを保持しているかを観察した。

【0044】各実施例および比較例の原料組成、官能基の比率、および得られた結果は、表1に示すとおりであった。

【0045】

【表1】

表1

	実 施 例					比 較 例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
配合組成(部)									
A-1	100	100	100	100	100	—	100	100	100
A-2	—	—	—	—	—	100	—	—	—
B-1	20	20	20	20	20	20	20	20	20
C-1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
メタノール	1.3	—	—	—	—	—	—	—	—
n-プロパノール	—	2.5	—	2.5	2.5	2.5	—	2.5	11.0
2-ブタノール	—	—	3.1	—	—	—	—	—	—
イオン交換水	2.5	2.5	2.5	0.5	5.0	2.5	2.5	—	—
官能基比									
OH/H ^{*1}	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	—	0.13	0.57
H ₂ O/H	0.44	0.44	0.44	0.08	0.38	0.44	0.44	—	—
H ₂ /V i	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5	40.5
発泡体									
成形性 ^{*2}	○	○	○	○	○	×1	×2	○	×3
見掛密度	0.21	0.13	0.15	0.12	0.13			0.14	
セルの状態 ^{*3}	○	○	○	○	○			○	
加熱後の柔軟性 ^{*4}									
180℃, 1h	○	○	○	○	○			×	
180℃, 24h	○	○	○	○	○				

(注) *1 ここでOHはアルコールの水酸基を示す。

*2 ○:良好, ×1:破泡, ×2:型破壊, ×3:硬化せず

*3 ○:均一

*4 ○:良好, ×:硬度増加

【0046】本発明による実施例1～5では、良好な成形性を示し、均一な気泡を有し、かつ、加熱によっても柔軟さを失わない、優れた発泡体を得られた。それに対して比較例1では、発泡はするものの、硬化の途中で破泡し、発泡体を得られなかった。比較例2では、発泡硬化の際の高い発泡圧により成形型が破壊され、所望の形状の発泡体を得られなかった。なお、ベースポリマーとしてA-2を用いた以外は比較例2と同様にして発泡硬

化を行った実験では、発泡はするものの、硬化の途中で破泡し、発泡体を得られなかった。比較例3では、実施例1～5と同様な良好な成形性を示したものの、加熱により柔軟さを失い、用途が限定されるものであった。同様に、比較例4では、発泡はするものの、室温では硬化が不十分であり、硬化を促進するために120℃で加熱したところ、30分でレジン化し、柔軟な発泡体を得られなかった。